

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

УДК 541.64:546.28

ВЛИЯНИЕ СВЕРХНИЗКОГО СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. С. Заболотнов^{1*}, С. С. Гостев¹, И. А. Маклакова¹, Л. А. Новокшенова¹,
В. Г. Крашенинников¹, М. В. Гудков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: zabolotnov.ru@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2022;

после доработки 13.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом полимеризационного наполнения получены композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и графена при его сверхнизком содержании 0.0065–0.019 об.%. Температуры плавления и степени кристалличности полученных композитов близки к соответствующим характеристикам ненаполненного СВМПЭ. Исследованы деформационно-прочностные свойства при растяжении образцов полученных композитов в зависимости от содержания графена. Показано, что разрывная прочность композитов существенно растёт при увеличении содержания графена до 0.012 об.% по сравнению с ненаполненным СВМПЭ с последующим снижением. Относительное удлинение изменяется подобным же образом.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, графен, композиты, метод полимеризационного наполнения, физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23120142, **EDN:** QKZLCE

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает комплексом уникальных физико-механических свойств, резко отличающихся от свойств других марок полиэтилена [1–6]. Благодаря сочетанию таких свойств, как износостойкость, стойкость к растрескиванию и ударным нагрузкам, морозостойкость, низкий коэффициент трения, а также способности сохранять эти свойства в широком интервале температур, СВМПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик полимера, таких как износостойкость, жесткость, деформационная теплостойкость, термостойкость; понизить газопроницаемость, горючесть, при сохранении на высоком уровне остальных уникальных свойств СВМПЭ [7–10]. При этом введение наполнителя, в зависимости от его природы, по-разному меняет комплекс свойств исходной полиолефиновой матрицы. Применение нанодисперсных наполнителей — углеродных разного типа (нанотрубок, графитовых наноразмерных пластин, графенов), эксфолиированных слоистых силикатов и других — позволяет

достигнуть значительного улучшения ряда характеристик уже при низком содержании нанодисперсного наполнителя [11–25].

В то же время создание композиционных материалов на основе СВМПЭ остается малоизученной областью. Во многом это связано с тем, что традиционный метод получения полимерных наполненных композитов путем смешения компонентов в расплаве практически не применим в случае СВМПЭ из-за высокой вязкости его расплава. Применение различных модификаций метода смешения СВМПЭ и наполнителей [26–35] с интенсивным механическим воздействием не дает качественного смешивания компонентов из-за трудностей с преодолением агрегации частиц наполнителей, особенно нанометрового диапазона, а также является высокоэнергетозатратным и может вызывать механодеструкцию сверхвысокомолекулярных полимерных цепей. Именно разогревание армирующих частиц имеет первостепенное значение для максимальной реализации возможного уровня механических и функциональных свойств получаемых композитов, особенно при высоких степенях наполнения.

Эффективным методом решения этих проблем является метод полимеризационного на-

полнения (полимеризации *in situ*), который был впервые предложен в ИХФ РАН для получения полиолефиновых композитов с микроразмерными наполнителями. Согласно этому методу синтез полиолефиновой матрицы осуществляется непосредственно на поверхности частиц наполнителя, активированной нанесенным катализатором полимеризации [7, 8, 10, 13, 14].

Полимеризационная технология позволяет получать композиты на основе СВМПЭ с равномерным распределением частиц в матрице как при низком, так и при сверхвысоком содержании микро- и наноразмерных наполнителей, что заложено в самой технологии синтеза композитов. Исследование влияния типа наполнителя и его содержания на такие характеристики композитов, как износостойкость в сочетании с физико-механическими свойствами для получения эффективных материалов для конкретных областей применения, является актуальной и практически важной задачей. Нами были синтезированы композиты СВМПЭ со сверхнизким содержанием графена. В данной статье мы приводим результаты исследования деформационно-прочностных характеристик композитов на основе СВМПЭ и графена при содержании наполнителя в материале от 0.0065 до 0.019 об.%.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве наполнителя применяли наночастицы графена, которые получали следующим образом. Водную дисперсию оксида графена (предоставлена компанией Graphene Technology (Россия)) с концентрацией 12 мг/мл, средним размером частиц 10–20 мкм, толщиной частиц 0.7 нм и отношением С/О, равным ≈ 2.12 [32], замораживали в жидком азоте в виде шариков диаметром 2–3 мм путем прикапывания из медицинского шприца. Замороженный образец лиофильно сушили, после чего полученный аэрогель из оксида графена подвергали восстановлению в вакууме при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. В процессе восстановления образовался восстановленный оксид графена, который является графеном, имеющим структурные дефекты и остаточные кислородсодержащие группы на базальной плоскости [33]. Образец аэрогеля из восстановленного оксида графена имел удельную поверхность $215\text{ м}^2/\text{г}$ и отношение С/О, равное ≈ 11.8 [32]. Этот аэрогель в дальнейшем использовали для синтеза композитов.

Композиты на основе СВМПЭ и графена получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Синтез композитов осуществляли путем закрепления катализатора (тетрахлорида ванадия) на поверхности частиц

наполнителя и последующей полимеризации этилена на поверхности активированных частиц. Методика синтеза описана в работе [8]. Для исследования механических свойств была получена серия образцов со сверхнизким содержанием графена — от 0.0065 до 0.019 об.% (0.014–0.042 мас.%).

Методы испытаний

Температуру и теплоту плавления синтезированных образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 компании Netzsch (Германия). Образцы нагревали до 190°C и охлаждали до 20°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. При расчете степени кристалличности образцов значение теплоты плавления полностью закристаллизованного полиэтилена принималось равным 294 Дж/г .

Механические свойства композиционных материалов исследовали на образцах, полученных горячим прессованием синтезированных порошков композитов на прессе Carver в пресс-форме закрытого типа. Образцы в виде пластин толщиной $\sim 1.0\text{ мм}$ получали прессованием при температуре $(180 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 15 мин при давлении $10\text{ МПа}/\text{см}^2$, которое сохраняли при последующем охлаждении образцов до температуры 20°C . Скорость охлаждения составляла $\sim (6 \pm 1)$ град/мин.

Показатели деформационно-прочностных свойств материалов при растяжении определяли на универсальной испытательной машине Instron 3365 производства компании Instron (England) при комнатной температуре $(\sim 21 \pm 2)^\circ\text{C}$ в режиме одноосного растяжения (тип 5, эквивалентная длина — 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из отпрессованных пластин. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены полученные на основе данных ДСК температуры плавления и соответствующие им степени кристалличности насцентных образцов композитов и этих же образцов после их второго плавления в зависимости от степени наполнения графеном в интервале его содержания от 0.0065 до 0.019 об.%. Температуры плавления и степени кристалличности насцентных образцов после их первого плавления выше, чем после второго плавления этих же образцов, что связано с различиями условий кристаллизации полимера непосредственно в процессе синтеза и после плавления полученных материалов. Как видно из приведенных данных, для всех исследованных композитов СВМПЭ со сверхнизким содержанием графена температуры плавления

Таблица 1. Теплофизические свойства образцов композитов СВМПЭ–графен в зависимости от содержания наполнителя

Содержание графена, об. %	$T_{пл.1}$ насцентных порошков, °C	$T_{пл.2}$ порошков после второго плавления, °C	Степень кристалличности насцентных порошков, %	Степень кристалличности порошков после второго плавления, %
0	143.7	135.1	67	45
0.0065	145.6	135.4	62	46
0.012	145.6	136.6	64	47
0.019	144.6	135.2	64	47

ния и степени кристалличности образцов близки к соответствующим характеристикам ненаполненного СВМПЭ.

Исследованные композиты на основе СВМПЭ и графена, как и ненаполненный СВМПЭ, проявляют при растяжении однородный характер деформирования. Пик текучести на деформационно-прочностных кривых отсутствует, образования шейки на образцах при растяжении не наблюдается, в отличие от подавляющего большинства термопластов, для которых характерно неоднородное деформирование в процессе растяжения, сопровождающееся образованием пика текучести, а затем и шейки.

На рис. 1–3 представлены зависимости характеристик механических свойств полученных композиционных материалов – модуля упругости при растяжении (E_p), прочности при разрыве (σ_{pp}), относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}) – от объемного содержания использованного графена в композиционном материале при сверхнизкой степени наполнения. Как следует из

рис. 1, модуль упругости при растяжении композитов с графеном несколько возрастает: от (604 ± 17) МПа у ненаполненного СВМПЭ до (648 ± 22) МПа у композита с содержанием графена 0.012 об.%. При содержании графена 0.019 об.% модуль упругости композита с учетом доверительных интервалов, приведенных на рисунке, находится примерно на том же уровне, что у и композита с содержанием графена 0.012 об.%.

Интересным является наблюдающееся существенное увеличение прочности при разрыве полученных композитов в исследованном диапазоне концентраций графена по сравнению с ненаполненным СВМПЭ (рис. 2). При концентрации графена всего 0.0065 об.% прочность композита составляет (61.6 ± 3) МПа при прочности ненаполненного СВМПЭ (51.6 ± 2) МПа. При увеличении содержания графена до 0.012 об.% разрывная прочность материала возрастает до (69.2 ± 3) МПа, т.е. более чем на 30% по сравнению с ненаполненным полимером. При дальнейшем повышении концентрации графена прочность при разрыве

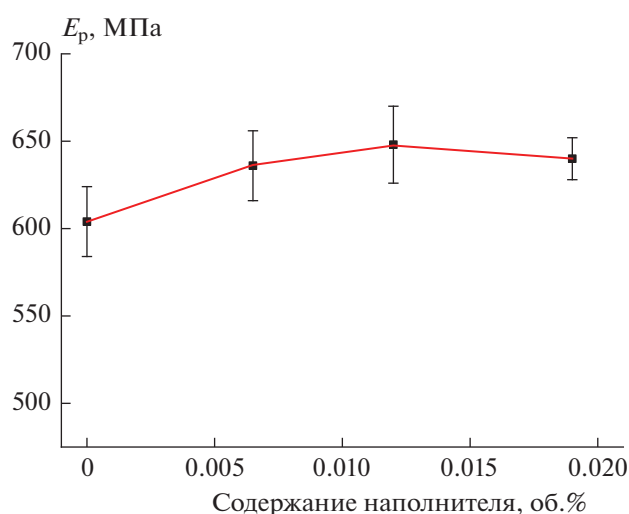


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при растяжении синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

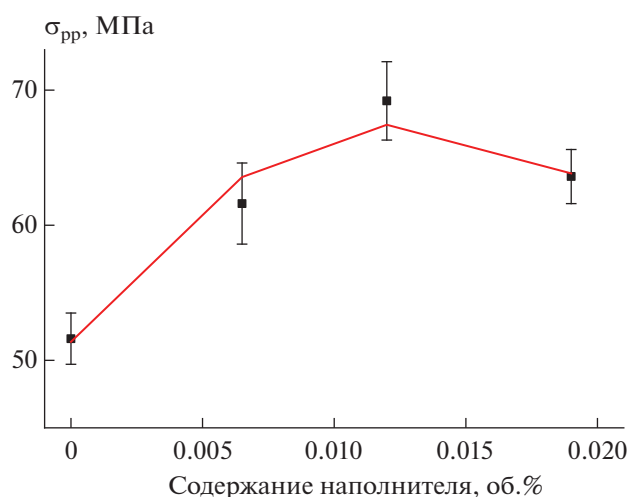


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

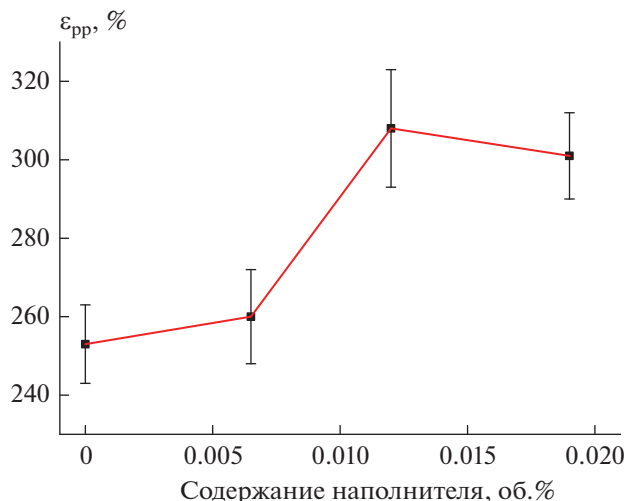


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве синтезированных композиционных материалов на основе СВМПЭ и графена от объемного содержания наполнителя.

композита начинает снижаться и при содержании графена 0.019 об.% составляет (63.6 ± 2) МПа.

Относительное удлинение при разрыве с повышением концентрации графена в исследованной области (рис. 3) также сначала растет, а затем имеет тенденцию к снижению, если учесть доверительные интервалы параметров (доверительный интервал точки, соответствующей 0.019 об.%, сдвинут в нижнюю часть доверительного интервала точки, соответствующей 0.012 об.%). Максимум разрывного удлинения, как и прочности при разрыве, приходится на композиционный материал с содержанием графена 0.012 об.%.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают значительное модифицирующее влияние использованного графенового наполнителя на сверхвысокомолекулярную полиэтиленовую матрицу композитов. Для композитов со сверхнизким содержанием графена (0.0065–0.019 об.%) наблюдается существенное увеличение прочности и относительного удлинения при разрыве по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Наблюдающиеся результаты могут быть связаны с возможными особенностями кристаллитов СВМПЭ, образовавшихся в процессе синтеза непосредственно на поверхности графеновых наночастиц.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда № 22-23-20018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steven M.K. UHMWPE Biomaterials Handbook, 2nd edn. B.: Academic Press, 2009.
2. Majid Md., Khan M.S., Dr. Moeed K.M., Fatima Z. // Intern. J. Eng. Trends and Appl. 2016. V. 3. P. 26.
3. Wen J., Yin P., Zhen M. // Mater. Lett. 2008. V. 62. № 25. P. 4161; <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.003>
4. Гоголева О.В., Петрова П.Н., Попов С.Н., Охлопкова А.А. // Трение и износ. 2015. Т. 36. № 4. С. 394; <https://doi.org/10.3103/S1068366615040054>
5. Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А. и др. // Химия и хим. технол. 2011. Т. 54. № 7. С. 102.
6. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н. и др. // Химия в интересах устойчив. развит. 2010. Т. 18. № 3. С. 375.
7. Новокшинова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
8. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2016. Т. 58. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.7868/S2308114716010027>
9. Chmutin I., Novokshonova L., Brevnov P., Yukhayeva G., Ryvkina N. // Polyolef. J. 2017. V. 4. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.22063/POJ.2016.1384>
10. Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В. и др. // Все материалы. Энциклопед. справ. 2017. № 12. С. 13.
11. Xiong D.S., Lin J.M., Fan D.L. // Biomed. Mater. 2006. V. 1. P. 175.
12. Xiong D., Lin J., Fan D., Jin Z. // J. Mater. Sci. 2007. V. 18. P. 2131.
13. Kudinova O.I., Nezhnyi P.A., Grinev V.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 4. P. 764; <https://doi.org/10.1134/S199079312204025>
14. Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г. и др. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 484; <https://doi.org/10.7868/S0453881116030011>
15. Zhang H., Moon Y.K., Zhang X.Q. et al. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 60; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.010>
16. Wannasri S., Panin S.V., Ivanova L.R., Kornienko L.A., Piriayon S. // Proced. Eng. 2009. V. 1. P. 67; <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.018>
17. Ren X., Wang X.Q., Sui G. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 5. P. 2837; <https://doi.org/10.1002/app.27354>
18. Wood W.J., Maguire R.G., Zhong W.H. // Composites Part B. 2011. V. 42. № 3. P. 584; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.09.006>
19. Puertolas J.A., Martinez-Nogues V., Martinez-Morlanes M.J. et al. // Wear. 2010. V. 269. № 5–6. P. 458; <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.033>
20. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Palaznik O.M. et al. // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 58. № 9. P. 1461; <https://doi.org/10.1002/pen.24644>
21. Samad M.A., Sinha S.K. // Tribol. Intern. 2011. V. 44. № 12. P. 1932; <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.001>

22. Hyunwoo K., Abdala A.A., Christopher W.M. // *Macromol.* 2010. V. 43. № 16. P. 6515;
<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
23. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. // *Science*. 2008. V. 321. P. 385;
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
24. Ansón-Casaos A., Puértolas J.A. // *Tribol. Intern.* 2017. V. 116. P. 1;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.06.039>
25. Jing T., Yihui W., Weimin C., Jiayuan Y., Ping X. // *Polym. Test.* 2021. V. 99. P. 1;
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107217>
26. Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 5. С. 66;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005012X>
27. Гоголева О.В., Петрова П.Н., Попов С.Н., Охлопкова А.А. // *Трение и износ*. 2015. Т. 36. № 4. С. 394.
28. Chih A., Anson-Casaos A., Puertolas J.A. // *Tribol Intern.* 2017. V. 116. P. 295;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.027>
29. Tai Z., Chen Y., An Y., Yan X., Xue Q. // *Ibid.* 2012. V. 46. P. 55;
<https://doi.org/10.1007/s11249-012-9919-6>
30. Lahiri D., Hec F., Thiesse M. et al. // *Ibid.* 2014. V. 70. P. 165;
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.012>
31. Ozerin A.N., Kechek'yan A.S., Golubev E.K. et al. // *Nanotech. in Russia*. 2015. V. 10. № 1–2. P. 42;
<https://doi.org/10.1134/S1995078015010115>
32. Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Y. et al. // *ACS Omega*. 2020. № 5. V. 39. P. 25148;
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02859>
33. Pei S., Cheng H.M. // *Carbon*. 2012. V. 50. № 9. P. 3210;
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
34. Аладышев А.М., Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Киселева Е.В. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 7. С. 56;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2007002X>
35. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачев С.В. и др. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 49;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>